

**Integrated membrane, for a polymer electrolyte membrane fuel cell, is coated with porous graphite layers inoculated with catalyst metal having an adjusted concentration gradient and cluster size**

**Patent number:** DE19914680  
**Publication date:** 2000-12-07  
**Inventor:** MUELLER JOERG (DE); GUTH THOMAS (DE); MEX LAURENT (DE)  
**Applicant:** MUELLER JOERG (DE); GUTH THOMAS (DE); MEX LAURENT (DE)  
**Classification:**  
- international: H01M8/02  
- european: H01M8/10B2  
**Application number:** DE19991014680 19990331  
**Priority number(s):** DE19991014680 19990331

Report a data error here

**Abstract of DE19914680**

An integrated polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell membrane, coated with porous graphite layers inoculated with catalyst metal having an adjusted concentration gradient and cluster size, is new. An integrated PEM fuel cell membrane is coated on both sides, preferably by plasma deposition, with porous graphite layers inoculated with catalyst metal which has a maximum optimal concentration in direct contact with the membrane and which decreases to zero with increasing distance from the membrane to minimize the requisite catalyst quantity. The intimate combination of electron conductive porous graphite, ion conductive membrane and catalyst clusters allows the greatest possible interaction to be achieved by adjustment of the catalyst concentration and cluster size.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑪ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 14 680 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
H 01 M 8/02

② Aktenzeichen: 199 14 680.2  
③ Anmeldetag: 31. 3. 1999  
④ Offenlegungstag: 7. 12. 2000

DE 199 14 680 A 1

⑦ Anmelder:

Müller, Jörg, Prof. Dr.-Ing., 21244 Buchholz, DE;  
Guth, Thomas, Dr., 65719 Hofheim, DE; Mex,  
Laurent, Dipl.-Phys., 21271 Asendorf, DE

⑧ Erfinder:

gleich Anmelder

⑥ Entgegenhaltungen:

|    |               |
|----|---------------|
| DE | 195 13 292 C1 |
| DE | 198 33 064 A1 |
| DE | 197 18 687 A1 |
| DE | 196 44 628 A1 |
| DE | 196 24 887 A1 |
| US | 57 50 013 A   |
| US | 44 52 913 A   |

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Polymer-Elektrolyt-Membran mit integrierter Katalysatormetall-dotierter poröser Graphit-Kontaktschicht

⑦ Die Erfindung betrifft eine Anordnung und das zugehörige Verfahren, Brennstoffzellen, insbesondere solche, die auf Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) beruhen, bezüglich ihrer Wechselwirkung mit den Katalysatoren der porösen Elektroden gegenüber dem Stand der Technik deutlich zu verbessern, indem die Membran in einem Plasmaabscheidungsprozeß mit einer porösen Graphitschicht beschichtet wird, in die während des Prozesses gezielt bezüglich Clustergröße (Konzentration) und Tiefenverteilung (Gradient) die Katalysatormetalle, vorzugsweise Pt und Pt-Ru, eingebracht werden.

DE 199 14 680 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Anordnung und das zugehörige Verfahren, Brennstoffzellen, insbesondere solche, die auf Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) beruhen, bezüglich ihrer Wechselwirkung mit den Katalysatoren der porösen Elektroden gegenüber dem Stand der Technik deutlich zu verbessern. Dazu wird die Membran vorzugsweise in einem Plasmaabscheideprozeß mit einer porösen Graphitschicht beschichtet, in die während des Prozesses gezielt bezüglich Clustergröße (Konzentration) und Tiefenverteilung (Gradient) die Katalysatormetalle, vorzugsweise Pt und Pt-Ru, eingebracht werden. Die daraus resultierenden integrierten Membransysteme zeichnen sich dann nicht nur durch verbesserte Betriebseigenschaften aus, sondern sie ermöglichen auch vereinfachte und ggf. neuartigen Zellenaufbauten.

PEM-Brennstoffzellen werden üblicherweise aus einer Schichtung von Folien oder folienähnlichen Strukturen zusammengesetzt, bestehend aus der ionenleitenden Polymerfolie, den mit Katalysatorschichten versehenen porösen Graphitelektroden sowie metallischen Folien, die i. a. die Kanäle für die Zufuhr und gleichmäßige Verteilung der Brennstoffe enthalten (z. B. US 5,858,569). Neben der relativ komplexen Montagetechnik liegt ein Nachteil dieser Konstruktion in dem wenig definierten Kontakt zwischen den für den Wirkungsgrad wesentlichen Katalysatorschichten und der Membran. Diese Begrenzungen führen außerdem zu einem erhöhten Spannungsabfall über der Membran sowie einem erhöhten Bedarf an dem die Zeltkosten wesentlich bestimmenden Katalysatormaterial. Weiterhin ist die Geometrie damit realisierbarer Zellen weitgehend auf Stapelstrukturen beschränkt, d. h. z. B. zylindrische Systeme, wie sie für eine direkte Kompatibilität mit Batterien und Akkumulatoren wünschenswert wären, sind damit nur mit hohem Aufwand herzustellen.

In der vorliegenden Erfindung werden diese Probleme gemäß Abb. 1 dadurch gelöst, daß auf die ionenleitende Polymermembran 1 in direktem Kontakt zur Membran in einem vorzugsweise plasmaaktivierten Abscheideprozeß beidseitig jeweils eine mit Katalysatormetallen geimpfte poröse Graphitschicht 2 aufgebracht wird.

Diese poröse Graphit-Schicht wird z. B. in einem Parallelplatten-Plasma-Reaktor mit Elektroden aus den Katalysatormaterialien (z. B. Pt, bzw. Pt-Ru) vorzugsweise in einer Azethylen-Atmosphäre bei hohem Prozeßdruck und hoher Leistung im Regime von Gasphasenreaktionen abgeschieden. Die Konzentration bzw. die Größe und Verteilung der Cluster des Katalysators wird vorzugsweise durch Variation der Leistung und des Drucks im Prozeß eingestellt. Zur Minimierung des Katalysatormetallbedarfs bei gleichzeitiger Maximierung der Wirksamkeit des Katalysators wird die Konzentration von hoher Konzentration an der Grenzfläche zu verschwindender außerhalb des aktiven Bereiches der Schicht, also der Protonenreichweite in der Schicht variiert.

Zur vereinfachten Trennung z. B. im Durchlaufverfahren, aber auch bei großflächiger stationärer Abscheidung kann gemäß Abb. 2 auf der Membran 1 die Graphitabscheidung 2 auch strukturiert erfolgen, vorzugsweise mit einer Schattenmaske 3. Auf diese Weise ist eine einfache laterale Verschaltung solcher Zellen auf einer Membranebene möglich, wenn zusätzliche Verbindungen 5 durch entsprechende Aussparungen 4 in der Membran 1 die Graphitschichten unmittelbar miteinander verbinden.

Die auf diese Weise entstehende integrierte Membranstruktur, bestehend aus Membran und integrierten Katalysator-beladenen porösen Graphitelektroden läßt sich, um eine komplette Zelle zu erzeugen, mit mit geeigneten Relief-

strukturen versehenen Metallfolien kombinieren, um daraus Stapelzellen oder aber auch anders geformte z. B. bei ausreichend geringer Dicke der Graphitschicht zylinderförmige Brennstoffzellen aufzubauen.

## Patentansprüche

1. Integrierte PEM-Brennstoffzellen-Membran, dadurch gekennzeichnet, daß beiderseits auf der Membran vorzugsweise durch im Plasma jeweils mit Katalysatormetallen geimpfte poröse Graphitschichten abgeschieden werden, deren Konzentration bezüglich optimaler Wirkung im unmittelbaren Kontakt zur Membran maximal ist und die entsprechend der Protonenreichweite mit zunehmenden Abstand senkrecht zur Membran bis auf Null abnimmt und dadurch die notwendige Katalysatormenge minimal wird und dadurch gekennzeichnet, daß durch die innige Verbindung von elektronenleitendem porösem Graphit, ionenleitender Membran und Katalysatorclustern die größtmögliche Wechselwirkung durch Einstellung von Konzentration und Clustergröße des Katalysatormaterials erreicht werden kann.
2. Integrierte Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese poröse Graphitschicht durch eine Abscheidung im Regime der Gasphasenreaktion von Kohlenstoff in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre vorzugsweise in einem Azetylenplasma erfolgt.
3. Integrierte Membran nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Impfung durch Katalysatormetallcluster durch Abscheidung des Graphits in einem Parallelplatten-Plasmareaktor mit mit den Katalysatormetallen belegten Elektroden erfolgt und daß die Konzentration, Clustergröße und der Gradient während der Abscheidung durch Variation der Abscheidungsparameter vorzugsweise der Prozeßgaskonzentration, Leistung, Bias-Spannung und Verweildauer eingestellt werden.
4. Integrierte Membran nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatormetall vorzugsweise Pt und Pt-Ru verwendet werden.
5. Integrierte Membran nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke des porösen Graphit bei einigen µm liegt und bezüglich notwendiger Leitfähigkeit und mechanischer Stabilität, minimierter Abscheidezeit und maximaler Flexibilität optimiert wird.
6. Integrierte Membran nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Graphitschichten durch geeignete Schattenmasken strukturiert aufgebracht werden und dadurch eine integrierte Verschaltung auf der Membran bzw. eine einfache Trennung ohne mechanische Belastung der integrierten Struktur möglich wird.
7. Integrierte Membran nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verschaltung durch durchkontaktierende, strukturierte Graphitschichten erfolgt.
8. Integrierte Membran nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Membran ergänzt z. B. durch mit Kanalreliefs versehene Metallfolien zu Mehrfach-Stapelzellen erweitern läßt.
9. Integrierte Membran nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Membran ergänzt z. B. durch mit Kanalreliefs versehene Metallfolien zu planaren Mehrfach-Zellen erweitern läßt.
10. Integrierte Membran nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Membran ergänzt

z. B. durch mit Kanalreliefs versehene Metallfolien zu vorzugsweise zylinderförmigen Mehrfachzellen aufrollen läßt.

11. Integrierte Membran nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran in einem Parallelplatten-Plasmareaktor stationär beschichtet wird. 5

12. Integrierte Membran nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran in einem Parallelplatten-Plasmareaktor im Durchlauf-Folienbeschichtungsverfahren beschichtet wird. 10

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

15

20

25

30

35

40

45

50

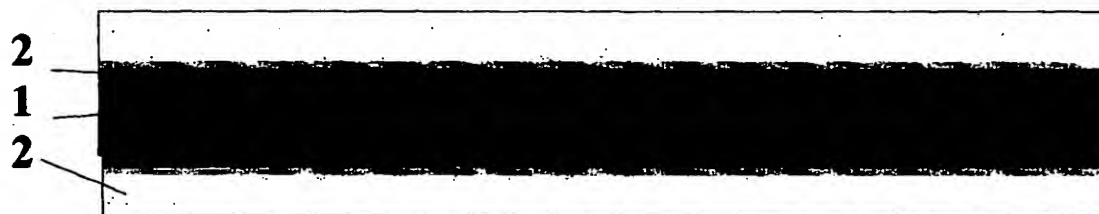
55

60

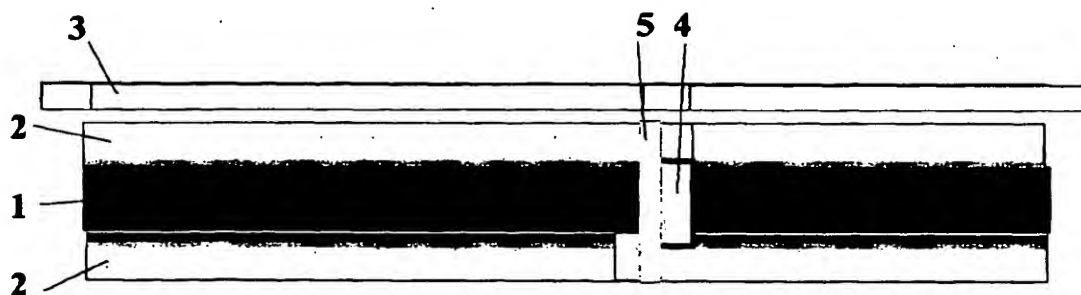
65

**Polymer-Elektrolyt-Membran mit integrierter  
Katalysatormetall-dotierter poröser Graphit-  
Kontaktschicht**

**Zeichnungen**



**Abbildung 1**



**Abbildung 2**

BEST AVAILABLE COPY